

JP11060789A 19990305 PRODUCTION OF MICROPOROUS FILM

Assignee/Applicant: ASAHI CHEMICAL IND **Inventor(s)** : HOJUYAMA IZUMI ; YAMAMIZU TAKAFUMI **Priority (No,Kind,Date)** : JP21442497 A 19970808 X

Application(No,Kind,Date): JP21442497 A 19970808 **IPC:** 6C 08J 9/26 A **Language of Document:** NotAvailable **Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject film capable of regulating permeability without spoiling strengths, while excellent in dimensional stability at high temperatures and used for battery separators, etc., by using a pre-extraction drawing together with a post-extraction drawing and performing a heat treatment.

SOLUTION: This production of microporous film is to melt and knead a composition comprising a polyolefin resin and a plasticizer, form the composition in a sheet form by extruding and cooling to solid, draw at least one time in at least one axial direction, extract the plasticizer, successively draw at least one time in at least one axial direction and perform a heat treatment. In the heat treatment, it is preferable to bring the temperature to equal to or higher than a temperature 50°C lower than the melting point T_m of the obtained film to less than the T_m and heat relax the film by bringing the relaxing rate to 1-50%.

Legal Status: There is no Legal Status information available for this patent

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-60789

(43)公開日 平成11年(1999)3月5日

| (51)Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | FI |
|--------------------------|------|----------------|
| C08J 9/26 | 102 | C08J 9/26 102 |
| B29C 55/02 | . | B29C 55/02 |
| C08J 9/00 | CES | C08J 9/00 CESA |
| 9/36 | | 9/36 |
| H01G 9/02 | 301 | H01G 9/02 301 |

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-214424

(22)出願日 平成9年(1997)8月8日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 宝珠山 和泉

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72)発明者 山水 孝文

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 微多孔膜の製造方法

(57)【要約】

【課題】 ポリオレフィン微多孔膜の製造方法について、高温における寸法安定性を向上し、強度を損なうことなく透過性能を自在に調節することができる手段を提供する。

【解決手段】 ポリオレフィン微多孔膜の製造方法において、抽出前延伸および抽出後延伸を併用し、更に熱緩和や熱固定等の熱処理を施す工程を取り入れる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) ポリオレフィン樹脂と可塑剤からなる組成物を熔融混練し、押し出して冷却固化させシート状に成形する工程、(b) 前記工程aの後に、少なくとも1軸方向に、少なくとも1回の延伸を行う工程、

(c) 前記工程bの後に、前記可塑剤を抽出する工程、

(d) 前記工程cの後に、少なくとも1軸方向に、少なくとも1回の延伸を行う工程、(e) 前記工程dに続いて、または後に熱処理を施す工程を含むポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

【請求項2】 熱処理を施す工程において、温度をポリオレフィン微多孔膜の融点 T_m より50℃低い温度以上 T_m ℃未満とし、かつ、緩和率を1～50%とすることにより熱緩和させることを特徴とする、請求項1に記載のポリオレフィン微多孔膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば各種の円筒型電池、角型電池、薄型電池、ボタン型電池、電解コンデンサー等の電池材料に使用されるセパレーターを製造するにあたって好適な手段を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】微多孔膜は、浄水器等の濾材、通気性衣料用途、電池用セパレーターや電解コンデンサー用セパレーター等の材料として従来より使用されてきた。近年では、特にリチウムイオン2次電池用途の需要が伸びており、電池の高エネルギー密度化に伴って、セパレーターにも高性能が要求されるようになった。

【0003】リチウムイオン2次電池には、電解液や正負極活物質等の薬剤が使用されているので、セパレーターの材質は、耐薬品性を考慮して、ポリオレフィン系ポリマーが一般に使用されており、特に安価なポリエチレンやポリプロピレンが使用されている。リチウムイオン2次電池等の非水電解液系電池用途のセパレーターに対しては、電極短絡防止機能、高いイオン透過性、電池捲回時の組立加工性、電池安全性、および信頼性等が従来より基本性能として要求されてきた。更に近年では、多様化する電池グレードのニーズに応えるべく、孔構造や気孔率等の透過性能を自在に調節する技術や、高温における寸法安定性を調節できる技術の開発が急務となっている。

【0004】電極短絡防止機能とは、セパレーターが正負両極間に介在して内部短絡を防止する隔壁の役割を果たすことを意味する。内部短絡を防止するためには、セパレーターの高強度、小孔径、適当な膜厚が必要である。2次電池は、充放電によって内部の電極が膨張するため、場合によっては、数十 kg/cm^2 もの圧力がセパレーターにかかってしまうことがある。また、電極表面は平滑であるとは限らず、種々のサイズの活物質粒子が突起物となっている。このような場合にも、破断しな

い高強度がセパレーターには要求されている。セパレーターが角型電池や薄型電池用途として使用される場合には、電極とセパレーターを積層捲回したコイルを圧縮してケーシングするため、高強度に対する要求は更に強いと言える。

【0005】イオン透過性とは、セパレーターが、活物質粒子は透過させず、イオンや電解液のみを透過させる能力を意味する。一般には、オーム損を低減し放電効率を高めるために、高気孔率、低透気度、低電気抵抗等の性能が要求される。しかし近年では、大電流放電を必要としない用途や、電池安全性に対する要求が特に高い用途に対しては、前記高透過性とは対局をなすような緻密なセパレーターが要求されるケースもある。したがって、いかなる要求に対しても、透過性を自在に調節できる柔軟な成形技術を開発することが有用である。

【0006】組立加工性としては、セパレーターに、機械方向に一定の張力をかけて電極とともに捲回する際、セパレーターが機械方向に伸びないことや、巾方向に寸法変化しないことが要求され、高弾性率が必要となる。電池安全性とは、電池が外部短絡や過充電等のトラブルにより発熱昇温した際に、セパレーターが自動的に電流を遮断して発熱を止めることにより、電池の暴走や爆発を抑える機能のことを意味する。電池内部の温度が、セパレーターを構成する樹脂の融点近傍まで昇温すると、セパレーターは、熱流動ないし熱変形や熱収縮により細孔を閉塞するか、あるいは電極表面に樹脂が吸収されて絶縁被膜を形成することにより、いわゆるシャットダウン機能を発現する。この機能を発現する温度が低いほど、低温で電流を遮断して発熱を抑える能力があるため、望ましい。また、シャットダウン状態にある温度領域が広いほど、電流を遮断している時間が長くなるため、より激しい発熱による温度上昇にも耐えることができ望ましい。

【0007】高温における寸法安定性とは、電池製造時の何らかの高温処理や、トラブルによって電池内部が昇温した場合を想定して、セパレーターが熱収縮等により寸法変形する程度を評価するものである。前者の場合にセパレーターが幅方向に収縮変形すると電極が露出して内部短絡し、また長手方向に収縮応力が作用すると捲き締まりが起きたり破断したりして、いずれにせよ電池の生産効率を低下させてしまう。後者の場合のように、電池暴走時に寸法安定性が維持できないと、シャットダウン機能さえ無意味となり、極めて深刻な問題である。このように、シャットダウン機能を損なうことなく、かつ高温における使用に耐えうるセパレーターを製造する技術は確立されていない。

【0008】微多孔膜の製造技術において、ポリマーと可塑剤よりなる組成物から、相分離プロセスにより微多孔膜前駆体を形成せしめ、これに可塑剤抽出除去のプロセスや延伸薄膜化のプロセスを適用して微多孔膜とする

技術は公知である。このような公知技術の中で、延伸を行う段階を抽出プロセスの前または後に実施するかによって、それぞれ抽出前延伸、または抽出後延伸と呼ぶものとする。

【0009】特公平6-21177号公報および特開平6-240036号公報は、超高分子量成分を含有するポリオレフィン微多孔膜の透過性能の向上や孔径制御を目的として、抽出前延伸と抽出後延伸を組み合わせた技術を開示しているが、高温における寸法安定性が優れた微多孔膜を得るに至っていない。特開平6-336535号公報は、ポリエチレンとポリプロピレンの混合組成物からなる微多孔膜に抽出前延伸と抽出後延伸を併用して、透過性能を向上し、かつ電池安全性を高める方法を提案しているが、高温における微多孔膜の熱収縮には着目しておらず、高温における寸法安定性が優れた微多孔膜を得るに至っていない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従来の微多孔膜の製造技術においては、微多孔膜の強度を損なうことなく、透過性能を自在に調節することは困難であった。すなわち、抽出前延伸のみによるプロセスの場合、効率的に配向を付与し強度を高めることが可能であるが、透過性能の点で自由度がないという欠点があった。一方、抽出後延伸のみによるプロセスの場合、延伸によって界面破壊が支配的に進むので、透過性能が高い微多孔膜を得ることはできるが、透過性能を調節することは困難であり、また強度的にも低いという欠点があった。

【0011】また、特公平6-21177号公報、特開平6-240036号公報、および特開平6-336535号公報に開示されているように、抽出前延伸と抽出後延伸を併用すれば透過性能を向上することは可能であるが、高温における寸法安定性を改良して、熱収縮ににくい微多孔膜を得ることは難しい。かくして、当業界においては、透過性能が比較的低い領域から高い領域までの広範囲に渡って調節でき、なおかつ高温における寸法安定性に優れた微多孔膜を得る技術の確立が課題として残されていた。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題を解決するために鋭意研究した結果、抽出前延伸と抽出後延伸を併用し、更に熱処理を施すことにより、強度を損なうことなく、自在に透過性能を調節でき、同時に高温における寸法安定性に優れたポリオレフィン微多孔膜を製造する方法を見出し、本発明をなすに至った。

【0013】即ち、本発明は、(a)ポリオレフィン樹脂と可塑剤からなる組成物を熔融混練し、押し出して冷却固化させシート状に成形する工程、(b)前記工程aの後に、少なくとも1軸方向に、少なくとも1回の延伸を行う工程、(c)前記工程bの後に、前記可塑剤を抽出する工程、(d)前記工程cの後に、少なくとも1軸

方向に、少なくとも1回の延伸を行う工程、(e)前記工程dに続いて、または後に熱処理を施す工程を含むポリオレフィン微多孔膜の製造方法に関する。

【0014】また、上記製造方法の熱処理を施す工程において、温度をポリオレフィン微多孔膜の融点 T_m ℃より50℃低い温度以上 T_m ℃未満とし、かつ、緩和率を1~50%とすることにより熱緩和させることは、本発明の好ましい実施態様である。本発明の製造方法の

(a)の工程において、ポリオレフィン樹脂と可塑剤を熔融混練する第一の方法は、ポリオレフィン樹脂を押出機等の樹脂混練装置に投入し、樹脂を加熱熔融させながら任意の比率で可塑剤を導入し、更に樹脂と可塑剤よりなる組成物を混練することにより、均一溶液を得る方法である。投入するポリオレフィン樹脂の形態は、粉末状、顆粒状、ペレット状の何れでも良い。また、このような方法によって混練する場合は、可塑剤の形態は常温液体であることが好ましい。押出機としては、単軸スクリー式押出機、二軸異方向スクリー式押出機、二軸同方向スクリー式押出機等が使用できる。

【0015】ポリオレフィン樹脂と可塑剤を熔融混練する第二の方法は、樹脂と可塑剤を予め常温にて混合して分散させ、得られた混合組成物を押出機等の樹脂混練装置に投入して混練することにより、均一溶液を得る方法である。投入する混合組成物の形態については、可塑剤が常温液体である場合はスラリー状とし、可塑剤が常温固体である場合は粉末状等とすれば良い。第一、第二の方法においては、何れもポリオレフィンと可塑剤とを押出機等の混練装置内で混練し均一溶液を得るようにすることが肝要であり、これにより生産性を良くすることができ。

【0016】本発明の製造方法の(a)の工程において、押し出して冷却固化させシート状の微多孔膜前駆体を製造する第一の方法は、樹脂と可塑剤の均一溶液をTダイ等を介してシート状に押し出し、熱伝導体に接触させて樹脂の結晶化温度より十分に低い温度まで冷却することにより行う。用いられる熱伝導体としては、金属、水、空気、あるいは可塑剤自身が使用できるが、特に金属製のロールに接触させて冷却する方法が最も熱伝導の効率がよく好ましい。また、金属製のロールに接触させる際に、ロール間で挟み込む等してカレンダー成形または熱間圧延を施すと、更に熱伝導の効率が上がり、シートの表面平滑性も向上するため好ましい。

【0017】シート状の微多孔膜前駆体を製造する第二の方法は、樹脂と可塑剤の均一溶液をサーキュラーダイ等を介して筒状に押し出し、続いてシート状に加工する方法である。本発明の製造方法の(c)の工程において、可塑剤を抽出する第一の方法は、抽出溶剤が入った容器中に所定の大きさに切り取った微多孔膜を浸漬し十分に洗浄した後に、付着した溶剤を風乾させるか、または熱風によって乾燥させることにより行う。この際、浸

漬の操作や洗浄の操作を多数回繰り返して行くと、微多孔膜中に残留する可塑性が減少するので好ましい。また、浸漬、洗浄、乾燥の一連の操作中に微多孔膜の収縮を抑えるために、微多孔膜の端部を拘束すると好ましい。

【0018】可塑性を抽出する第二の方法は、抽出溶剤で満たされた槽の中に連続的に微多孔膜を送り込み、可塑性を除去するのに十分な時間をかけて槽中に浸漬し、しかる後に付着した溶剤を乾燥させることにより行う。この際、槽内部を多段分割することにより濃度差がついた各槽に順次微多孔膜を送り込む多段法や、微多孔膜の走行方向に対し逆方向から抽出溶剤を供給して濃度勾配をつけるための向流法のような公知の手段を適用すると、抽出効率が高められ好ましい。第一、第二の方法においては、何れも、可塑性を微多孔膜から実質的に除去することが肝要である。また、抽出溶剤の温度を、溶剤の沸点未満の範囲内で加温すると、可塑性と溶剤との拡散を促進することができるので抽出効率を高められ更に好ましい。

【0019】本発明の製造方法においては、抽出工程の前に行う延伸を抽出前延伸〔b〕工程と呼び、少なくとも1軸方向に、少なくとも1回の延伸操作が必須である。少なくとも1軸方向とは、機械方向1軸延伸、幅方向1軸延伸、同時2軸延伸、及び逐次2軸延伸を指すものである。また、少なくとも1回とは、1段延伸、多段延伸、多数回延伸のことを指す。

【0020】本発明における抽出前延伸は、可塑性が微多孔膜の微孔内部、結晶間隙、及び非晶部に高次分散された状態で延伸するので、可塑性効果により延伸性が良くなるとともに、微多孔膜の気孔率の増大を抑制する効果があり、高倍率延伸が実現できるため高強度化が可能である。さらに高強度を実現するためには2軸延伸が好ましく、特に同時2軸延伸が工程の簡略化ができるので最も好ましい。

【0021】延伸温度は、ポリオレフィン微多孔膜の融点 T_m ℃より50℃低い温度以上 T_m ℃未満が好ましく、更に好ましくはポリオレフィン微多孔膜の融点 T_m ℃より40℃低い温度以上 T_m ℃より5℃低い温度未満で行う。延伸温度が T_m ℃より50℃低い温度未満であると延伸性が悪くなり、また、延伸後の歪み成分が残る、高温における寸法安定性が低下するので好ましくない。延伸温度が T_m ℃以上であると、微多孔膜が融解し透過性能を損なうので好ましくない。延伸倍率は任意の倍率に設定できるが、1軸方向の倍率で好ましくは2～20倍、さらに好ましくは4～10倍、また、2軸方向の面積倍率で好ましくは2～400倍、さらに好ましくは4～100倍である。

【0022】本発明の製造方法においては、抽出工程の後に行う延伸を抽出後延伸〔d〕工程と呼び、少なくとも1軸方向に、少なくとも1回の延伸操作が必須であ

る。抽出後延伸は、可塑性を微多孔膜から実質的に除去した状態で延伸するので、延伸に伴ってポリマー界面の破壊が支配的に生じ、微多孔膜の気孔率を増大させる効果がある。したがって、本発明において必須である抽出前延伸を行わずして抽出後延伸のみを行うと、いたずらに気孔率の過度の増大を来し、延伸配向を微多孔膜に付与できず、結果、低強度となってしまう。

【0023】これに比して、抽出前延伸及び抽出後延伸を併用した本発明の製造方法の場合、微多孔膜の強度を損なうことなく、気孔率を増加させることができるので有用である。延伸温度は、ポリオレフィン微多孔膜の融点 T_m ℃より50℃低い温度以上 T_m ℃未満が好ましく、更に好ましくはポリオレフィン微多孔膜の融点 T_m ℃より40℃低い温度以上 T_m ℃より5℃低い温度未満で行う。延伸温度が T_m ℃より50℃低い温度未満であると延伸性が悪くなり、また延伸後の歪み成分が残る、高温における寸法安定性が低下するので好ましくない。延伸温度が T_m ℃以上であると、微多孔膜が融解し透過性能を損なうので好ましくない。延伸倍率は任意の倍率に設定できるが、1軸方向の倍率で5倍以内、2軸方向の面積倍率で20倍以内が好ましい。

【0024】本発明の製造方法において、熱処理〔e〕工程は、抽出後延伸に引き続いて、または抽出後延伸の後に行うものであり、熱固定または熱緩和の何れかを指すものである。熱固定とは、抽出後延伸時の設定延伸倍率を維持するか、または拘束したまま緊張状態にて熱処理を行う工程を意味し、(A)これに比して、熱緩和とは、緩和状態にて熱処理を行う工程を意味する。熱固定及び熱緩和は、何れも延伸時に発生すると考えられる残留応力や歪み成分を除去して、高温における寸法安定性を高めるとともに、気孔率や透気度に代表される透過性能を調節する機能を有するものである。熱処理の第一の実施の形態は、抽出後延伸に引き続いて連続で行うものであり、例えばテンターのような1軸または2軸延伸機で延伸を行った後に、延伸時の最大設定延伸倍率を維持したまま、または最大設定延伸倍率より小さい倍率に設定して緩和させながら、所定時間の熱処理を行う方法である。熱処理の第二の実施の形態は、抽出後延伸を行った後に断続的に行うものであり、例えばストレッチャーのような試験2軸延伸機で延伸を行った後に、再び微多孔膜を拘束して所定時間の熱処理を行うか、または拘束時の設定倍率より小さい倍率に設定して緩和させながら熱処理を行う方法である。

【0025】本発明の製造方法でいう緩和率とは、熱処理の工程の際に設定する熱緩和の割合を意味するものであり、好ましくは1～50%、さらに好ましくは10～40%である。緩和率が1%未満、特に0%の場合を、本発明では熱固定と呼ぶが、この場合には微多孔膜の高温における寸法安定性が相対的に悪くなる傾向にあり、長時間の熱処理が必要となり生産効率が低下してしまう

畏れがある。また、緩和率が50%を越えると、しわや膜厚分布を生む原因となる畏れがある。したがって、本発明においては、1~50%の範囲内で緩和率を設定し、熱緩和することが好ましい。

【0026】本発明の製造方法においては、本発明の利点を害さない範囲内で、すなわち、高温における寸法安定性の改良や透過性能の調節を行う上で、これを損なわない程度であれば、後処理を行っても良い。後処理としては、例えば、界面活性剤等による親水化処理、および電離性放射線等による架橋処理が挙げられる。本発明において使用するポリオレフィン樹脂とは、通常の押出、射出、インフレーション、及びブロー成形に使用する樹脂を指し、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、及び1-オクテンのホモ重合体及び共重合体を使用することができる。また、これらのホモ重合体及び共重合体の群から選んだポリオレフィンを混合して使用することもできる。前記重合体の代表例としては、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、アイソタクティックポリプロピレン、アタクティックポリプロピレン、ポリブテン、エチレンプロピレンラバー等が挙げられる。本発明の製造方法によって得られた微多孔膜を電池セパレーターとして使用する場合、低融点樹脂であり、かつ高強度の要求性能から、特に高密度ポリエチレンを主成分とする樹脂を使用することが好ましい。

【0027】本発明において使用するポリオレフィン樹脂の平均分子量は、5万以上100万未満が好ましく、さらに好ましくは10万以上70万未満、そして最も好ましくは20万以上50万未満である。この平均分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）測定等により得られる重量平均分子量を指すものであるが、一般に平均分子量が100万を越えるような樹脂については、正確なGPC測定が困難であるので、その代用として粘度法による粘度平均分子量をあてることができる。平均分子量が5万より小さいと、熔融成形の際のメルトテンションが無くなり成形性が悪くなったり、また延伸性が悪くなり低強度となったりするので好ましくない。平均分子量が100万を越えると、均一な樹脂組成物を得難くなる傾向があるので、使用しない方が好ましい。

【0028】本発明において使用するポリオレフィン樹脂の分子量分布は、1以上10未満が好ましく、さらに好ましくは2以上9未満、そして最も好ましくは3以上8未満である。該分子量分布は、GPC測定により得られる重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比（ M_w/M_n ）で表す。分子量分布が10を越えると、延伸性が悪くなる傾向があり、膜厚の局所的な分布や強度低下を来す恐れがある。

【0029】本発明において使用する可塑剤としては、

ポリオレフィン樹脂と混合した際にポリオレフィン樹脂の融点以上において均一溶液を形成しうる不揮発性溶媒であれば良い。例えば、流動パラフィンやパラフィンワックス等の炭化水素類、フタル酸ジオクチルやフタル酸ジブチル等のエステル類、オレイルアルコールやステアarylアルコール等の高級アルコールが挙げられる。

【0030】本発明において使用するポリオレフィン樹脂と可塑剤の比率については、ミクロ相分離を生じせしめ、シート状の微多孔膜前駆体を形成しうるのに充分な比率であり、かつ生産性を損なわない程度であれば良い。具体的には、ポリオレフィン樹脂と可塑剤からなる組成物中に占めるポリオレフィン樹脂の重量分率は、好ましくは20~70%、更に好ましくは30~60%である。ポリオレフィン樹脂の重量分率が20%より小さいと、熔融成形時のメルトテンションが不足し、成形性に劣るものとなる。ポリオレフィン樹脂の重量分率を20%より小さい比率で実施することも可能であるが、この場合、メルトテンションを高めるために、超高分子量ポリオレフィンを大量に混合する必要が生じてしまい、均一分散性が低下するので好ましくない。

【0031】本発明において使用する抽出溶剤は、ポリオレフィンに対して貧溶媒であり、かつ可塑剤に対して良溶媒であり、沸点がポリオレフィン微多孔膜の融点より低いことが望ましい。このような抽出溶剤としては、例えば、*n*-ヘキサンやシクロヘキサン等の炭化水素類、塩化メチレンや1,1,1-トリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、エタノールやイソプロパノール等のアルコール類、ジエチルエーテルやテトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトンや2-ブタノン等のケトン類が挙げられる。さらに、環境適応性、安全性、衛生性を考慮すると、前記溶剤の中でもアルコール類およびケトン類が好適である。

【0032】本発明において使用する組成物には、さらに目的に応じて、酸化防止剤、結晶核剤、帯電防止剤、難燃剤、滑剤、紫外線吸収剤等の添加剤を混合しても差し支えない。本発明の微多孔膜とは、実質的にポリオレフィンから構成される多孔体シートまたはフィルムを指し、例えば、セパレーター等の電池材料として使用されるものである。電池の形態は特に限定されず、例えば円筒型電池をはじめとして、角型電池、薄型電池、ボタン型電池、電解コンデンサー等への用途に適するものである。

【0033】本発明の製造方法を用いて微多孔膜を製造する場合、微多孔膜の膜厚は、1~500 μ mとするのが好ましく、10~100 μ mとするのがさらに好ましい。膜厚が1 μ mより小さいと機械強度が不十分となり、また、500 μ mより大きいとセパレーターの占有体積が増えるため、電池の高容量化の点において不利となり好ましくない。

【0034】本発明の製造方法を用いて微多孔膜を製造

する場合、微多孔膜の透気度は、 $3000\text{秒}/100\text{cc}/25\mu\text{m}$ 以下とするのが好ましく、 $1000\text{秒}/100\text{cc}/25\mu\text{m}$ 以下とするのがさらに好ましい。該透気度は、透気時間と膜厚との比によって定義される。透気度が $3000\text{秒}/100\text{cc}/25\mu\text{m}$ より大きいとイオン透過性が悪くなるか、または孔径が極めて小さくなるので、透過性能上、いずれにしても好ましくない。

【0035】本発明の製造方法を用いて微多孔膜を製造する場合、微多孔膜の気孔率は、 $20\sim 80\%$ とするのが好ましく、 $30\sim 60\%$ とするのがさらに好ましい。気孔率が 20% より小さいと、透気度や電気抵抗に代表されるイオン透過性が不十分となり、 80% より大きいと、突き刺し強度や引張強度に代表される強度が不十分となる。

【0036】本発明の製造方法を用いて微多孔膜を製造する場合、微多孔膜の突き刺し強度は、 $300\text{g}/25\mu\text{m}$ 以上とすることが好ましく、 $400\text{g}/25\mu\text{m}$ 以上とすることがさらに好ましい。突き刺し強度は、突き刺し試験における最大荷重と膜厚の比によって定義される。突き刺し強度が $300\text{g}/25\mu\text{m}$ より小さいと、電池を捲回する際に短絡不良等の欠陥が増加するため好ましくない。

【0037】本発明の製造方法を用いて微多孔膜を製造する場合、微多孔膜の熱収縮率は、微多孔膜の高温における寸法安定性を評価する指標であり、微多孔膜の機械方向または幅方向について、好ましくは 20% 以下、さらに好ましくは 10% 以下、そして最も好ましくは 5% 以下とすることが好ましい。熱収縮率が 20% を越えると電池内部での短絡等の安全上のトラブルが発生する原因となるので好ましくない。

【0038】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明を詳細に説明する。実施例において示される試験方法は次の通りである。

(1) 膜厚

ダイヤルゲージ（尾崎製作所製PEACOCK NO. 25）にて測定した。

(2) 気孔率

20cm 角の試料を微多孔膜から切り取り、該試料の体積（ cm^3 ）と重量（ g ）を測定し、得られた結果から次式を用いて、気孔率（ $\%$ ）を計算した。

【0039】

気孔率 $=100\times(1-\text{重量}\div(\text{樹脂の密度}\times\text{体積}))$

(3) 透気度

JIS P-8117に準拠し、ガーレー式透気度計にて測定して求めた透気時間（ $\text{秒}/100\text{cc}$ ）、および膜厚（ μm ）より、次式の通りに膜厚換算し、透気度（ $\text{秒}/100\text{cc}/25\mu\text{m}$ ）とした。

【0040】透気度 $=\text{透気時間}\times 25\div\text{膜厚}$

(4) 突き刺し強度

圧縮試験機（カトーテック製KES-G5）を用いて、針先端の曲率半径 0.5mm 、突き刺し速度 $2\text{mm}/\text{秒}$ の条件で突き刺し試験を行い、最大突き刺し荷重（ g ）および膜厚（ μm ）より次式の通りに膜厚換算し、突き刺し強度（ $\text{g}/25\mu\text{m}$ ）とした。

【0041】

突き刺し強度 $=\text{最大突き刺し荷重}\times 25\div\text{膜厚}$

(5) 熱収縮率

20cm 角の試料を微多孔膜から切り取り、該試料の四方を拘束しない状態で 100°C に加熱された熱風循環式オープン中に入れ、2時間の加熱処理を行った。微多孔膜の機械方向および幅方向の寸法を、加熱の前後において計測し、次式の通りに熱収縮率（ $\%$ ）を計算した。

【0042】熱収縮率 $=100\times(1-(\text{加熱後の寸法}\div\text{加熱前の寸法}))$

(6) 平均分子量および分子量分布

次の条件により、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）測定を行い、重量平均分子量（ M_w ）および数平均分子量（ M_n ）を求め、平均分子量には M_w を、また分子量分布には M_w/M_n をあてた。

機器：WATERS 150-GPC

温度： 140°C

溶媒：1, 2, 4-トリクロロベンゼン

濃度： 0.05% （インジェクション量： $500\mu\text{l}$ ）

カラム：Shodex GPC AT-807/S 1

本、Tosoh TSK-GEL GMH₈-HT 2本

溶解条件： 160°C 、2.5時間

キャリブレーションカーブ：ポリスチレン標準試料に対してポリエチレン換算定数 0.48 を用い3次で計算

(7) 融点

（株）セイコー電子工業製、示差走査熱量計DSC-210を用い、試料約 7mg を窒素気流下に置き、室温から速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の割合で昇温した時の吸熱ピーク温度より評価した。

(8) 緩和率

抽出後延伸の前の微多孔膜の寸法に対して、抽出後延伸時の設定倍率と、熱処理時の設定倍率の差から、次式のように緩和率（ $\%$ ）を定義した。

【0043】緩和率 $=100\times(\text{抽出後延伸設定倍率}-\text{熱処理設定倍率})$

【0044】

【実施例1】高密度ポリエチレン（重量平均分子量25万、分子量分布7、密度 0.956 ）および該ポリエチレンに対して 0.3 重量部の2, 6-ジ-*n*-ブチル-*p*-クレゾールをヘンシェルミキサーを用いてドライブレンドし、 35mm 二軸押出機に投入した。さらに、押出機に流動パラフィン（ 37.78°C における動粘度 75.9cSt ）を注入して 200°C で熔融混練し、コートハンガーダイを経て表面温度 40°C に制御された冷却

ロール上に押出キャストすることにより、厚み1.8mmのシートを得た。ここで組成物の比率は、ポリエチレン45重量部に対して、流動パラフィン55重量部となるように調節した。得られたシートを同時2軸テンター延伸機を用いて抽出前延伸し、続いて塩化メチレン中に浸漬して流動パラフィンを抽出除去し、その後付着した塩化メチレンを乾燥除去した。さらにテンター延伸機を用いて幅方向に抽出後延伸し、続いて幅方向に緩和させつつ熱処理した。成形条件を表1に、また、得られた微多孔膜の物性を表2に記載した。尚、得られた微多孔膜の融点は、133.9℃であった。

【0045】

【実施例2】熱処理の条件を表1に記載した条件に変更したこと以外は、実施例1と同様にして微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の物性を表2に記載した。

【0046】

【実施例3】抽出後延伸、及び熱処理の条件を表1に記載した条件に変更したこと以外は、実施例1と同様にして微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の物性を表2に記載した。

【0047】

【比較例1】熱処理を施さなかったこと以外は、実施例1と同様にして微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の物性を表2に記載した。

【0048】

【実施例4】実施例1において、抽出後延伸を施した後の微多孔膜を四角形に切り抜き、あらためて枠に固定して、表3の条件で1分間の熱固定を施し微多孔膜を得た。得られた微多孔膜の物性を表4に記載した。

【0049】

【実施例5】実施例1と同様の方法で得られたシートに

ついて、試験2軸延伸機を用いて、延伸温度120℃で、機械方向に7倍、幅方向に7倍の逐次2軸延伸を行った。続いて塩化メチレン中に浸漬して流動パラフィンを抽出除去し、その後付着した塩化メチレンを乾燥除去した。さらに延伸温度115℃で幅方向に1.5倍の抽出後延伸を行い、熱処理温度120℃、緩和率10%で幅方向に緩和させつつ熱処理を行った。得られた微多孔膜の幅方向の熱収縮率は8%であった。

【0050】

【実施例6】実施例1において使用した高密度ポリエチレン34重量部、線状共重合ポリエチレン（メルトインデックス0.017、密度0.929、プロピレン含有量1.6モル%）6重量部、流動パラフィン60重量部、および該ポリエチレンに対して0.3重量部の2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾールを混合し、（株）東洋精機製作所社製ラボプラストミルに投入し、200℃で熔融混練した。続いて200℃に加熱した圧縮成形機を用いてシート状に成形した後、水冷式の圧縮成形機を用いて冷却固化させ、厚み1.3mmのシートを得た。得られたシートについて、試験2軸延伸機を用いて、延伸温度120℃で、4×4倍の同時2軸延伸を行った。続いて2-ブタノン中に浸漬して流動パラフィンを抽出除去し、その後付着した2-ブタノンを乾燥除去した。さらに延伸温度115℃で、2×2倍の同時2軸延伸を行い、熱処理温度120℃、緩和率10%で幅方向に緩和させつつ熱処理を行った。得られた微多孔膜の融点は、130.7℃であった。また、微多孔膜の物性は、膜厚40μm、気孔率64%、透気度100秒となり、高い透過性能を有していた。

【0051】

【表1】

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 比較例 1 |
|----------|---------|---------|---------|---------|
| 抽出前延伸の方式 | 同時 2 軸 | 同時 2 軸 | 同時 2 軸 | 同時 2 軸 |
| 延伸温度 | 120℃ | 120℃ | 120℃ | 120℃ |
| 延伸倍率 | 7×7 倍 | 7×7 倍 | 7×7 倍 | 7×7 倍 |
| 抽出後延伸の方式 | 幅方向 1 軸 | 幅方向 1 軸 | 幅方向 1 軸 | 幅方向 1 軸 |
| 延伸温度 | 115℃ | 115℃ | 115℃ | 115℃ |
| 延伸倍率 | 1.5 倍 | 1.5 倍 | 1.3 倍 | 1.5 倍 |
| 熱処理の方式 | 熱緩和 | 熱緩和 | 熱緩和 | 熱処理なし |
| 熱処理温度 | 100℃ | 120℃ | 125℃ | - |
| 緩和率 | 10% | 33% | 33% | - |

【0052】

【表 2】

| | 實施例 1 | 實施例 2 | 實施例 3 | 比較例 1 |
|----------------------|-------|-------|---------|-------|
| 膜厚 [μm] | 2 5 | 2 4 | 2 1 | 2 6 |
| 氣孔率 [%] | 5 4 | 4 5 | 2 5 | 5 6 |
| 透氣度 [秒] | 1 9 0 | 3 0 0 | 1 2 0 0 | 1 5 0 |
| 突刺強度 [g] | 5 8 0 | 6 2 0 | 6 7 0 | 5 9 0 |
| M D 熱收縮率 [%] | 9 | 8 | 3 | 1 2 |
| T D 熱收縮率 [%] | 1 3 | 3 | 1 | 2 2 |

【0053】

【表3】

| | |
|----------|---------|
| | 実施例 4 |
| 抽出前延伸の方式 | 同時 2 軸 |
| 延伸温度 | 1 2 0 ℃ |
| 延伸倍率 | 7 × 7 倍 |
| 抽出後延伸の方式 | 幅方向 1 軸 |
| 延伸温度 | 1 1 5 ℃ |
| 延伸倍率 | 1 . 5 倍 |
| 熱処理の方式 | 熱固定 |
| 熱処理温度 | 1 2 0 ℃ |
| 緩和率 | 0 % |

【0054】

【表4】

| | |
|----------------|-------|
| | 実施例 4 |
| 膜厚 [μ m] | 2 5 |
| 気孔率 [%] | 5 6 |
| 透気度 [秒] | 1 5 0 |
| 突刺強度 [g] | 5 6 0 |
| M D 熱収縮率 [%] | 8 |
| T D 熱収縮率 [%] | 1 6 |

【0055】

【発明の効果】本発明のポリオレフィン微多孔膜の製造方法によれば、高温における寸法安定性を向上することができ、また同時に透過性能を自在に調節することができる柔軟な側面をも有する。その他、微多孔膜のしわ、弛み、膜厚分布等の品位を下落させるような不良の発生を防止することができる。かくして、本発明によって製造された微多孔膜が、特に電池セパレーターとして使用される場合には、高い電池安全性を持ち、また、多様化する電池ニーズに応えるべく、様々な透過性能を持つ微多孔膜を製造することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

H 0 1 M 2/16

// B 2 9 K 23:00

105:04

識別記号

F I

H 0 1 M 2/16

P